

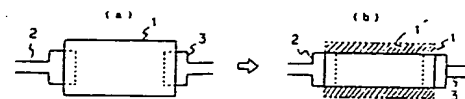
(54) LED ARRAY

(11) 63-138788 (A) (43) 10.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-286447 (22) 1.12.1986
 (71) RICOH CO LTD (72) YOSHIHARU MANABE
 (51) Int. Cl.⁴ H01L33/00, B41J3/21

BEST AVAILABLE COPY

PURPOSE: To provide a uniform line light emission or surface light emission without increasing the kinds of parts and without increasing a size by a method wherein the current to be passed through each LED is limited by resistors and these resistors are increased or decreased.

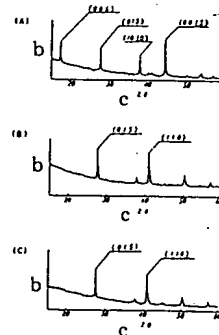
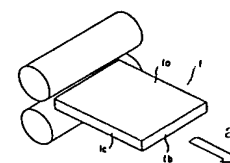
CONSTITUTION: The value of a resistor 1 printed on electrodes 2 and 3 provided on a wiring board is a resistivity to be used as the resistivity of a current to correspond to the necessary luminous intensities of LEDs to be made to emit and should be a level to be able to set properly the luminous level of the LED having a high luminous efficiency in dispersion. A resistor 1' is made by shaving the resistor 1 with a laser, for example, but the amount of shaving is changed to the LED having a low luminous efficiency due to dispersion and the luminous level is set properly. Thereby, it is possible to make an LED array having a little luminous dispersion and moreover, as resistance adjustment is performed to the printed resistor by shaving or with a conductive paste, the complicated parts control and so on can be prevented.

**(54) MANUFACTURE OF THERMOELECTRIC MATERIAL**

(11) 63-138789 (A) (43) 10.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-284275 (22) 1.12.1986
 (71) KOMATSU LTD (72) TAKUJI OKUMURA
 (51) Int. Cl.⁴ H01L35/16, C22F1/16

PURPOSE: To mass-produce a thermoelectric material having a high performance index at low cost by a method wherein a plastic deformation is given so that its orientation property has a crystalline orientation having a superior performance index.

CONSTITUTION: Bi₂Te₃ pulverized in -325 mesh is molded into a C.I.P and thereafter, the C.I.P is sintered at 400°C×1H and is further heated to 500°C and a hot rolling is performed to obtain a cube 1. When the X-ray diffraction of each surface after the rolling, that is, the respective X-ray diffractions of a plane 1a, end surfaces 1b and side surfaces 1c are measured, (006) and (0015) appear on the plane 1a and (110) becomes stronger on the end surfaces 1b and the side surfaces 1c. Accordingly, an orientation, with which a "⊥tri" direction coincides in a pushing-out direction, is through to be generated by rolling. Thereby, if a current is passed through in parallel to the plane 1a to a thermoelectric material, there is the same effect as that at a time when a current is passed through in the single crystal "⊥tri" direction and a high Z can be obtained.



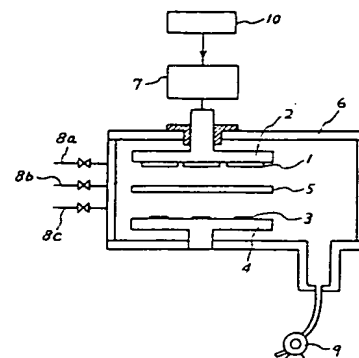
a: rolling direction, b: diffraction strength, c: diffraction angle 2θ

(54) MANUFACTURE OF NIOBIUM CARBIDE AND NITRIDE THIN FILM

(11) 63-138790 (A) (43) 10.6.1988 (19) JP
 (21) Appl. No. 61-286359 (22) 1.12.1986
 (71) AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL (72) MASAHIRO AOYANAGI(1)
 (51) Int. Cl.⁴ H01L39/24, C23C14/06, C23C14/34

PURPOSE: To obtain a thin film having a uniform physical property without heating a substrate by a method wherein high-purity Nb plates are used as targets and a flow rate is adjusted in the mixed gas of Ar, N₂ and C₂H₂ gases.

CONSTITUTION: Ar gas is allowed to flow in a vacuum tank 6 and the pressure of the Ar gas is controlled to 1.13 Pa. Then, a high-frequency power is applied in 2.5 W/cm² and discharge is begun. Discharge is performed for 20 minutes in a state that a shutter 5 is shut and targets 1 are cleansed. After that, N₂ gas having a prescribed partial pressure and C₂H₂ gas are included in the vacuum tank 6 and a flow rate is adjusted in such a way that the partial pressure of the mixed gas becomes constant. After discharge is performed for 5 minutes in a state that the shutter 5 is shut to stabilize the surfaces of the targets 1, the shutter 5 is opened for a necessary time according to a desired film thickness and a niobium carbide and nitride thin film is deposited on a single crystal Si. In such a way, as the niobium carbide and nitride thin film is grown at normal temperatures, the temperature distribution of a substrate is constant, the deposition rate of the niobium carbide and nitride thin film is also constant and a thin film having a uniform physical property can be obtained.



⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-138790

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月10日

H 01 L 39/24
C 23 C 14/06
14/34

7131-5F
8520-4K
8520-4K

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法

⑯ 特 願 昭61-286359

⑰ 出 願 昭61(1986)12月1日

特許法第30条第1項適用 昭和61年9月27日 社団法人応用物理学会主催の「第47回応用物理学会学術講演会」において同会予稿集に基づいて発表

⑱ 発 明 者 青 柳 昌 宏 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑲ 発 明 者 東 海 林 彰 茨城県新治郡桜村梅園1丁目1番4号 電子技術総合研究所内

⑳ 出 願 人 工 業 技 術 院 長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

㉑ 指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長

明 細 書

1. 発明の名称

炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法

2. 特許請求の範囲

- 1) 高純度のNbをターゲットとし、Ar、N₂およびC₂H₂の混合ガス中での反応性スパッタリングによって基板上に炭化窒化ニオブ薄膜を得ることを特徴とする炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法。
- 2) 前記C₂H₂の分圧が、0.010Paないし0.04Paであることを特徴とする特許請求の範囲第1項に記載の炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法。
- 3) 反応装置内の排気クライオポンプまたはターボ分子ポンプを用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項または第2項に記載の炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、ジョセフソン回路の超伝導電極材料として用いられる炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法に関し、特に基板を加熱せずに高超伝導臨界温度、低比抵抗、および低磁場侵入長を有する炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法に関するものである。

〔従来の技術〕

ジョセフソン素子は、超伝導電子対のトンネルを基本にするために動作速度がきわめて速いために、デバイスとして応用され始めている。

ジョセフソン素子のうち、トンネル接合形、薄膜ブリッジ形には、超伝導体の薄膜が用いられる。この超伝導体にはPb、Sn、In、Al、Nb、Ta、Nb₃Al、Nb₃Sn、NbN、V₃Siなどが一般に知られている。このような超伝導体の薄膜の中で、NbN薄膜は、高い超伝導臨界温度、高い第2臨界磁束密度を有し、機械的に硬い材料で温度サイクルに対する耐久性に優れており、最近ジョセフソン素子材

料などとして有望視されている。またNbNは中性子線照射による超伝導臨界温度の低下が小さいことから核融合装置のマグネット材料として注目されている。NbN薄膜は一般に反応性スパッタリング法によって作製される。反応性スパッタリング法は、一般的に言うところArガスにN₂を混入して、ターゲットの高純度のNbをスパッタして、所定の温度の基板上でNbN薄膜を形成するものである。しかしながら、従来の反応性スパッタリング法によるNbN薄膜の作製には以下の問題点を有していた。

【発明が解決しようとする問題点】

従来のスパッタリング法によるNbN薄膜の作製方法においては、一般に拡散ポンプを用いて減圧するが、油の逆流、または油の蒸気の逆拡散によって、NbN薄膜に炭素原子が混入して、実際には窒化ニオブ薄膜が炭化窒化ニオブ薄膜となっていた。この場合、この炭化窒化ニオブ薄膜中の炭素原子の割合は制御されていなかった。

最近、高周波マグネトロンスパッタ法を用いて

以上の物性定数はジョセフソン素子の作製にとって好ましいが、基板を加熱しなくてはならず、従来法ではそのための装置も必要であった。

そこで、このような問題点を解決した炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法の開発が望まれていた。

従って、本発明の目的とする所は、基板を加熱する必要がなく、高超伝導臨界温度、低比抵抗、低磁場侵入長を有する炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法を提供することにある。

【問題点を解決するための手段】

すなわち、本発明の炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法は、高純度のNbをターゲットとし、Ar、N₂およびC₂H₂の混合ガス中での反応性スパッタリングによって基板上に炭化窒化ニオブ薄膜を得ることを特徴とする。

この際、C₂H₂の分圧を0.010Paないし0.040Paに設定することが好ましい。

【作用】

本発明に従うスパッタリング法としては、ターゲットとして高純度のNbを使用し反応ガスとして

反応ガスの分圧を制御することによる炭化窒化ニオブ膜の作製方法が報告されている (E.J.Cukauskas, W.L.Carter, and S.B.Qadri, Journal of Applied Physics, Vol.57, No.7, 1985年, pp.2538 ~ 2542)。E.J.Cukauskas等はアルゴン、窒素、メタンの混合ガスを真空槽内に導入して、高周波を印加して、炭化窒化ニオブを所定の温度の基板上に蒸着させた。このような手順によって200℃、400℃、800℃、750℃の基板温度で、メタンの分圧を変化させて実験を実施した。

J.Cukauskas等の得た実験結果によると、メタン分圧に依存する超伝導臨界温度T_cの最大値は、基板温度が200℃の時、T_c=13.2Kであり、基板温度が400℃、800℃と上昇するにつれ、T_cの値も上昇し、基板温度が750℃の時はT_cの最大値は18Kに達する。一方、基板温度が200℃、400℃、600℃と上昇するにつれ、常温での比抵抗ρ(μΩ-cm)は減少し、基板温度が750℃になるとρ=66μΩ-cmになった。また高超伝導臨界温度、低比抵抗であると磁場侵入長も短くなる。

アルゴン、窒素に所定の分圧を有するアセチレンを混合したガスを用いることにより得られる炭化窒化ニオブ薄膜は高超伝導臨界温度となる。本発明においては水素の割合の最も少ないアセチレンを反応ガスとして用いることによって超伝導薄膜への水素原子の添加を最小限度にとどめ、高超伝導臨界温度を達成したものである。低比抵抗、および低磁場侵入長も同時に達成される。

【実施例】

以下、実施例に従って本発明の炭化窒化ニオブ薄膜の作製方法を具体的に説明する。しかし、本発明の技術的範囲は以下の例によって何等制限されない。

本発明に用いた炭化窒化ニオブ薄膜を作製するスパッタリング装置を第1図に示す。図示の如く、本発明に用いたスパッタリング装置は、ターゲット1を保持するターゲット支持体2と、ターゲット支持体2に対向して設けられたウエハ3を保持するウエハ支持体4と、ターゲット支持体2とウエハ支持体4との間に設けられた左右に

移動可能なシャッター5と、ターゲット支持体2とウエハ支持体4とシャッター5を収容する真空箱6と、ターゲット支持体2に接続し真空箱6の外側に設けられた高周波電源マッチング装置7と、Arガス、 N_2 ガス、 C_2H_2 ガスを真空箱6内に導入するバルブを有する三本の導管8a, 8b, 8cと、真空箱6内の気体を排気する真空排気系9と高周波電源10とから成っている。

本発明においては、ターゲット1として高純度のNb板を使った。ウエハ3としては単結晶シリコン、石英またはサファイアなどが例示できるが、本発明においては単結晶シリコンおよびサファイア⁵を用いた。

更に、従来用いられるような油拡散ポンプ⁵では、ポンプの油が逆流して炭化窒化ニオブ⁵中の炭素原子の割合が制御できなくなるので本発明においては好ましくない。その点、ターボ分子ポンプは、油回転ポンプの油蒸気の逆流が防止されるので好ましい。またクライオポンプも好ましい。このポンプは一般的に言くと、大部分の気体

した。混合ガスの全圧が高いとエネルギーが低下し、また全圧が低いと放電しないという条件を考慮して、混合ガスの全圧は従来の圧力範囲である0.06Pa~1.33Paに設定した。

このようにして堆積させた炭化窒化ニオブ薄膜を、真空箱内から取り出して、公知の測定方法を用いて臨界超伝導臨界温度、膜厚、比抵抗を測定した。

次に上述したスパッタリング装置および操作で得られた炭化窒化ニオブ薄膜の実験結果について詳述する。

第2図は、横軸に C_2H_2 ガスの分圧 $P_{C_2H_2}$ (Pa)を取り、縦軸に堆積速度(nm/min)を取ったものである。図から明らかな如く、 $P_{C_2H_2} = 0$ の時は堆積速度は約51(nm/min)で、 $P_{C_2H_2} > 0$ ではゆるやかに減少して、 $P_{C_2H_2} = 0.02$ (Pa)以上では堆積速度が約45.5(nm/min)となり一定の値となる。第3図は、横軸に C_2H_2 分圧 $P_{C_2H_2}$ (Pa)を取り、縦軸に超伝導臨界温度 T_c を取ったものである。図より明らかな如く、 $P_{C_2H_2} = 0$ では $T_c = 13^\circ K$ で、 $P_{C_2H_2}$

を固化捕捉して真空をつくるポンプである。このクライオポンプは、他の方式では得られないクリーンな真空をつくることができ、本発明の真空排気系に用いるのが好ましい。

次に、本発明の操作について説明する。まず真空箱内の真空度を 5×10^{-3} Paに減圧する。この真空度に達したならば、Arガスを真空箱6内に流して、Arガスの圧力が1.13Paになるように制御する。ついで、高周波電力を $2.5W/cm^2$ で印加し、放電を開始する。そしてシャッター5を閉じた状態で20分間放電して、ターゲット1を清浄化する。その後、所定の分圧を有する N_2 ガスと、 C_2H_2 ガスを真空箱6内に混入させ、混合ガスの分圧が一定になるように流量調整する。そしてシャッター5を閉じた状態で5分間放電してターゲット1の表面を安定化させた後、所望の膜厚に応じて必要な時間だけシャッター5を開いて、炭化窒化ニオブ薄膜を単結晶シリコン上に堆積させた。 N_2 の分圧は、従来の方法で窒化ニオブ薄膜を作製する時に用いられた圧力範囲0.05Pa~0.080Paに設定

> 0.017 (Pa)以上では測定値のばらつきが見られるが $T_c = 15.3^\circ K$ である。また第4図に、本発明の炭化窒化ニオブ薄膜の20Kにおける残留比抵抗 ρ を縦軸に取り、横軸に C_2H_2 分圧 $P_{C_2H_2}$ を取って、この測定結果を示した。図より明らかな如く、 $P_{C_2H_2} = 0$ では $\rho = 150(\mu\Omega cm)$ であり、 $P_{C_2H_2}$ が0.01Paないし0.04Paでは測定値のばらつきが見られるが $\rho = 105(\mu\Omega cm)$ の値を示している。

以上の結果からアセチレンの分圧としては、0.01Paないし0.04Paであることが好ましい。しかるに、Cukauskas等の得たデータによると例えば基板温度が 400° の時、 T_c の最大値は14Kであり、基板温度が 750° の時、 T_c の最大値は16Kであった。従って本発明の方法に従うと、基板を高温加熱しなくても高超伝導臨界温度、低残留比抵抗の炭化窒化ニオブ薄膜が得られる。また、Cukauskas等の実験によると基板を加熱しているので、基板の温度分布を均一に維持するのは困難であるが、本発明の方法に従うと常温で炭化窒化

ニオブ薄膜を成長させているために、基板の温度分布が一定であり、本発明の炭化窒化ニオブ薄膜の堆積速度も一定で、均一な物性を有する薄膜を得るのに有利である。

また T_c と ρ が知れている時には、Ginzburg-Landau-Abrikosov-Gor'kov理論およびBCS理論を用いて、次式により磁場侵入長を計算することができる。

$$\lambda = 6.45 \times 10^{-2} (\rho / T_c)^{1/2} (1-t)^{-1/2} [\text{cm}]$$

ここで $t = T/T_c$ である。上式を用いて λ を計算すると、本発明の方法に従って作製した炭化窒化ニオブ薄膜については $\lambda = 200 \text{ nm}$ である。従来報告されている炭化窒化ニオブ薄膜についての値が $\lambda = 250 \text{ nm}$ と報告されているから、本発明のスパッタリング法によって低磁場侵入長を有する炭化窒化ニオブ薄膜を得ることができる。

次に、本発明の作製方法に従って得られた炭化窒化ニオブ薄膜の配向性を調べるために薄膜のX線回折試験を行った。その結果を第5図に示

を得ることが可能となる。

高超伝導臨界温度、低比抵抗、低磁場侵入長を有する炭化窒化ニオブ薄膜は、極低温電子デバイス、超伝導マグネット線材などに应用することができ、またジョセフソン集積回路製作技術に重要な役割を演じると期待される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の高周波スパッタ装置の断面概略図であり、

第2図はアセチレン分圧と本発明で得られた炭化窒化ニオブ薄膜の堆積速度との関係を示し、

第3図はアセチレン分圧と超伝導臨界温度との関係を示し、

第4図はアセチレン分圧と残留比抵抗との関係を示したものであり、

第5図は炭化窒化ニオブ薄膜および窒化ニオブ薄膜のX線パターンを示す。

- 1 … ターゲット、
- 2 … ターゲット支持体、

した。図において、横軸は散乱角 2θ (度) であり、縦軸は散乱X線の相対強度を示す。また、曲線(a)はサファイアガラス上に5分間堆積させて作製したアセチレンの分圧が0の時に得られた窒化ニオブ薄膜のX線パターンであり、曲線(b)はアセチレンの分圧が0.021Paの時得られた炭化窒化ニオブ薄膜のX線回折パターンである。

図から明らかな如く、曲線(a)と曲線(b)を比較すれば、曲線(b)の(111)配向性のピークは鋭く、炭化窒化薄膜の成長が観察される。

なお、スパッタリングの方法としては高周波マグネトロンスパッタ法、反応性2極スパッタ法、中空状ターゲット高速スパッタ法、非対象交流スパッタ法などが適用可能である。

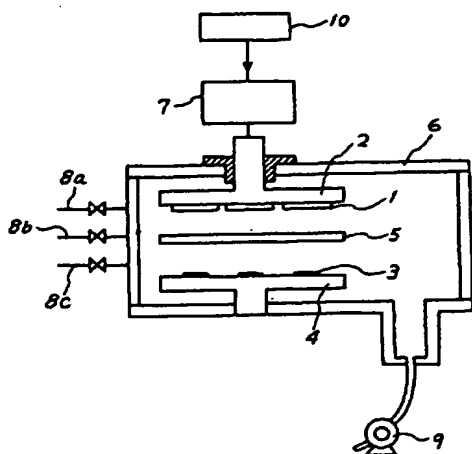
【発明の効果】

以上の説明から明らかな如く、本発明スパッタリング方法においては、ターゲットとして高純度のNb板を使用し、Ar, N₂, C₂H₂混合ガス中で流量を調整することにより高超伝導臨界温度、低残留比抵抗、低磁場侵入長を有する炭化窒化ニオブ薄膜

- 3 … ウエハ、
- 4 … ウエハ支持体、
- 5 … シャッタ、
- 6 … 真空槽、
- 7 … マッチング装置、
- 8a, 8b, 8c … 導管、
- 9 … 真空排気系、
- 10 … 高周波電源。

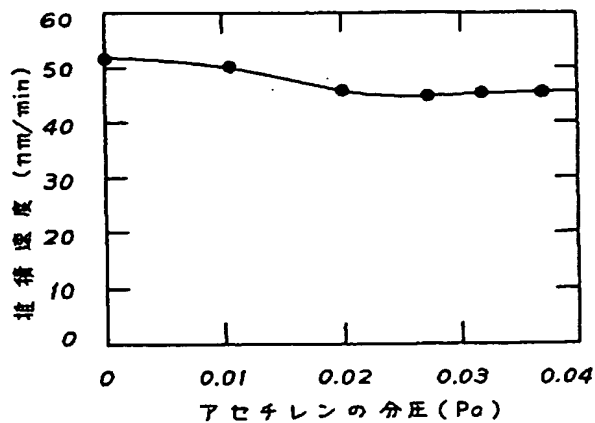
指定代理人 工業技術院電子技術総合研究所長
佐 藤 孝



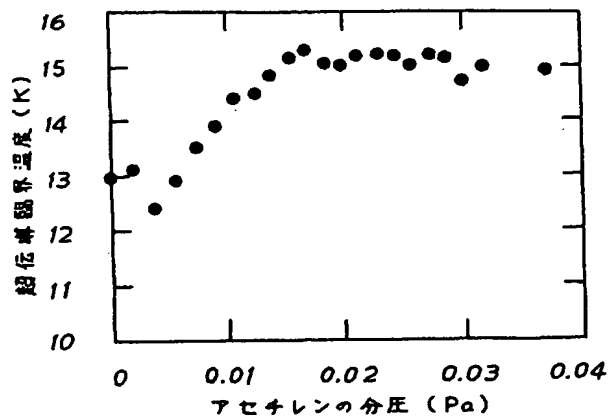


- 1 ... ターゲット
3 ... ウエハ
5 ... シャッター
9 ... 真空排気系
10 ... 高周波電源

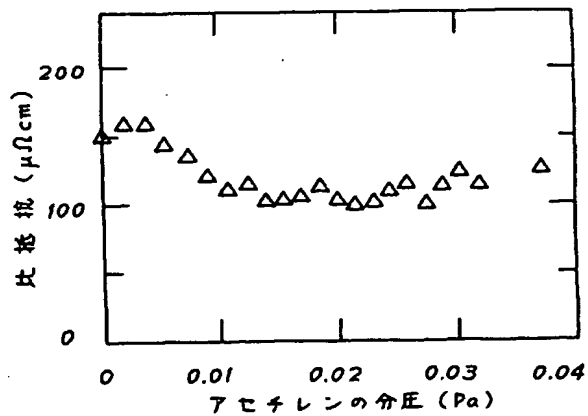
第 1 図



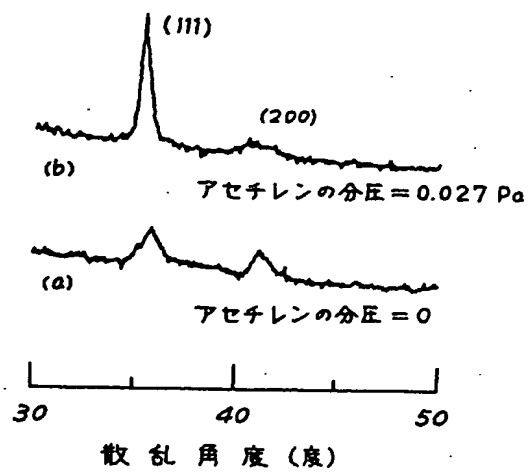
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図